



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

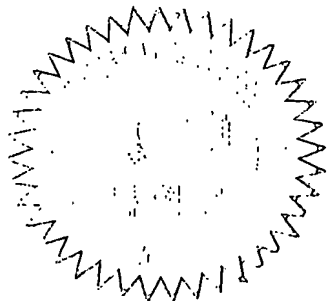
This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원번호 : 10-2003-0054390
Application Number

출원년월일 : 2003년 08월 06일
Date of Application AUG 06, 2003

출원인 : 주식회사 엘지화학
Applicant(s) LG CHEM. LTD.

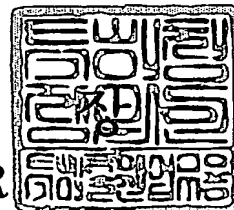
**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2004 년 08 월 06 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.08.06
【발명의 명칭】	광변색성을 갖는 내충격성 프라이머 조성물과 이것이 코팅된 투명 기재
【발명의 영문명칭】	THE PHOTOCHROMIC PRIMER COMPOSITION HAVING HIGH IMPACT RESISTANCE AND THE TRANSPARENT MATERIAL COATED WITH THE SAME
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-2001-013456-3
【대리인】	
【성명】	김성기
【대리인코드】	9-1998-000093-9
【포괄위임등록번호】	2001-022342-8
【대리인】	
【성명】	함현경
【대리인코드】	9-1999-000442-3
【포괄위임등록번호】	2002-089286-4
【발명자】	
【성명의 국문표기】	임성현
【성명의 영문표기】	LIM, Sung-Hyun
【주민등록번호】	740114-1683413
【우편번호】	305-752
【주소】	대전광역시 유성구 송강동 송강청솔아파트 102-1401
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	한세희
【성명의 영문표기】	HAN, Se-Hui
【주민등록번호】	761107-2079520
【우편번호】	143-200
【주소】	서울특별시 광진구 구의동 242-125
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

장성훈

【성명의 영문표기】

JANG, Sung-Hoon

【주민등록번호】

620317-1042112

【우편번호】

302-280

【주소】

대전광역시 서구 월평동 누리아파트 114동 706호

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인

김성기 (인) 대리인

함현경 (인)

【수수료】

【기본출원료】

20 면 29,000 원

【가산출원료】

0 면 0 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

17 항 653,000 원

【합계】

682,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 광변색성 및 내충격성을 갖는 투명 기재 코팅용 프라이머 조성물 및 이것이 코팅되어 경화된 투명 기재에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명의 투명 기재 코팅용 프라이머 조성물은 전체 프라이머 조성물 100 중량부를 기준으로 하여 a) 이온성기를 포함하는 폴리우레탄 5 ~ 90 중량부; b) 폴리에폭시 수지 5 ~ 50 중량부; 및 c) 광변색성 염료 1 ~ 40 중량부를 포함한다.

본 발명의 프라이머 조성물을 코팅 및 경화시킨 투명 기재는 광변색성과 내충격성에서 모두 우수한 효과를 나타낸다.

【색인어】

프라이머, 폴리우레탄, 폴리에폭시 수지, 광변색성

【명세서】

【발명의 명칭】

광변색성을 갖는 내충격성 프라이머 조성물과 이것이 코팅된 투명 기재{THE PHOTOCROMIC PRIMER COMPOSITION HAVING HIGH IMPACT RESISTANCE AND THE TRANSPARENT MATERIAL COATED WITH THE SAME}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <1> 본 발명은 광변색성 및 내충격성을 갖는 투명 기재 코팅용 프라이머 조성물 및 이것이 코팅되고 경화된 투명 기재에 관한 것이다.
- <2> 본 발명의 투명 기재 코팅용 프라이머 조성물은 안경 렌즈, 자동차 유리, 광학용 렌즈, 광학 필름 등과 같이 투명성을 요구하는 투명 기재에 사용된다. 투명 기재의 재료로는 플라스틱이나 유리가 있는데, 이 중에서 플라스틱 렌즈는 내파열성이 강하고 유리보다 가벼운 장점을 가지고 있기 때문에 투명한 유리의 대용품으로 많이 사용되고 있으며, 특히 광학용 렌즈나 안경 렌즈의 분야에서 급속하게 보급되고 있다.
- <3> 투명 플라스틱 렌즈의 재료로는 폴리카보네이트, 아크릴 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 등이 주로 이용된다. 상기 투명 플라스틱 물질은 연질의 표면을 가지고 있어 흠이 생기거나 긁히기 쉽기 때문에 주로 실리콘계 하드 코팅을 통하여 표면을 강화할 필요가 있다. 그러나, 실리콘계 하드코팅은 플라스틱 렌즈의 내충격성을 떨어뜨리는 문제가 있으므로, 이를 방지하기 위해 플라스틱 렌즈와 하드코트 사이에 프라이머 층을 도포해야 할 필요가 있다.

- <4> 플라스틱 렌즈의 내충격성을 개선하는 방법으로 일본 특개평8-54501호에는 프라이머 층으로 우레탄계 수지로 된 층을 설치하는 방법이 공지되어 있다.
- <5> 그리고, 광변색성 화합물을 프라이머층에 사용한 선행 특허로, 일본 특개평3-269507호에 플라스틱 기판과 실리콘 수지 경질막 사이에 광변색성 물질을 함유하여 이루어진 프라이머층으로 구성된 광변색성 렌즈가 기술되어 있다. 이외에도 광변색성을 가진 피복 조성물을 사용한 선행 특허로는 일본 특개평5-28753호 및 미국 특허 제4,889,413호와 제6,107,396호, 제6,187,444호, 제6,268,055호, 제6,060,001호 및 제6,436,525호가 있다.
- <6> 하지만, 상기 폴리우레탄과 광변색성 염료를 함께 사용하여 플라스틱 기질에 프라이머 코팅을 하였을 경우에는, 광학 밀도가 낮으며 탈색 속도가 느리다는 단점이 있다. 또한 높은 광학 밀도를 얻기 위해 코팅막의 두께를 10 mm 이상으로 올렸을 경우, 하드코팅 후 코팅막의 경도가 저하되는 단점이 있다.
- <7> 일반적으로, 광변색성 렌즈를 평가함에 있어서 중요한 것은 빠른 착색 및 탈색 속도, 높은 광학 밀도(ΔOD) 및 내피로성이다. 이중 내피로성은 매트리스의 선정과 자외선 안정화제 등을 첨가함으로써 향상시킬 수 있다. 그러나, 일정수준 이상의 착색 및 탈색 속도를 유지하면서, 높은 광학 밀도를 갖는 것이 문제이다. 특히, 기존의 광변색성 프라이머 코팅에서 가장 시급히 개선해야 할 점 중의 하나가 광학 밀도이고, 유기 광변색성 염료의 광학 밀도를 좌우하는 가장 중요한 요인으로는 염료 자체의 구조와 그 염료의 주변 환경이다. 하지만, 아직까지는 상기 사항이 고려된 광변색성 프라이머 조성물이 개시된 바 없다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <8> 본 발명자들은 광변색성 염료를 사용하여 플라스틱 기재에 광변색성 프라이머 코팅을 하는 경우, 염료의 주변 환경이 극성을 띠수록 착색된 상태의 분자가 안정화되어 강한 색상이 나타나며 얇은 막 두께로도 높은 광학 밀도를 얻을 수 있다는 것에 착안하여, 이온성기를 가지는 폴리우레탄, 특히 브뤼스텐드 염을 포함하여 극성을 띠며 유연한 폴리우레탄, 폴리에폭시 수지 및 광변색성 염료를 포함하는 투명 기재 코팅용 프라이머 조성물을 발명하기에 이르렀다.

【발명의 구성】

- <9> 본 발명은 전체 프라이머 조성물 100 중량부를 기준으로 a) 이온성기를 포함하는 폴리우레탄 5 ~ 90 중량부; b) 폴리에폭시 수지 5 ~ 50 중량부; 및 c) 광변색성 염료 1 ~ 40 중량부를 포함하는 투명기재 코팅용 프라이머 조성물을 제공한다.
- <10> 또한, 본 발명은 투명 기재의 표면에 상기 프라이머 조성물을 코팅하고 경화시켜 프라이머층이 형성된 광변색성 투명 기재를 제공한다.
- <11> 이하 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- <12> 본 발명의 프라이머 조성물은 전체 프라이머 조성물 100 중량부를 기준으로 a) 이온성기를 포함하는 폴리우레탄 5 ~ 90 중량부; b) 폴리에폭시 수지 5 ~ 50 중량부; 및 c) 광변색성 염료 1 ~ 40 중량부를 포함한다. 상기 조성물은 유기 용매에 녹여 사용될 수 있으며, 첨가제로서 자외선 안정화제, 계면활성제 등을 더 첨가하여 사용할 수도 있다.
- <13> 본 발명의 프라이머 조성물은 투명 기재, 예컨대 폴리 카보네이트, 아크릴, 폴리디에틸렌 글리콜비스알릴 카보네이트(CR-39) 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 등의 기재에 적용할 수

있다. 본 발명의 프라이머 조성물은 상기 기재에 대해 부착력이 우수하며, 실외에서는 착색되고 실내에서는 탈색되는 광변색성을 갖는다.

<14> 본 발명의 투명 기재 코팅용 프라이머 조성물의 첫번째 성분인 폴리우레탄은 이온성기, 특히 브뢴스테드 염을 포함하여 극성을 띠는 것으로서, 가역적으로 착색되는 광변색성 염료에 극성을 띠면서 유연성이 있는 환경을 제공해 주고 내충격성을 높이는 작용을 한다.

<15> 본 발명에 사용할 수 있는 이온성기를 가지는 폴리우레탄의 예로는 노베온(Noveon) (주)의 에스테인(Estane) 5778, 에스테인 5707, 에스테인 5701 등이 있다.

<16> 상기 이온성기를 가지는 폴리우레탄은 디이소시아네이트와 폴리올의 반응 생성물이므로, 이소시아네이트와 폴리올을 포함하는 폴리우레탄 반응 혼합물로도 대체될 수 있다.

<17> 또한, 이온성기를 가지는 폴리우레탄 제조의 바람직한 예로는 디이소시아 네이트를 포함 하는 반응 혼합물에 삼차 아미노 디올을 적정 비율로 첨가한 다음 브뢴스테드 산과 반응을 시키는 방법이 있다. 이하에서 보다 구체적으로 설명한다.

<18> 본 발명에서 상기 이소시아네이트 성분으로는 지방족 이소시아네이트, 지환족 이소시아 네이트, 방향족 이소시아네이트, 헤테로환족 이소시아네이트, 차단된 지방족 이소시아네이트 및 차단된 지환족 이소시아네이트가 바람직하다. 구체적으로, 상기 이소시아네이트 성분으로는 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,3,3-트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 톨루엔-2,6-디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트 등과 같은 디이소시아네이트가 바람직하다.

- <19> 본 발명에서 상기 폴리올은 이온성기를 포함하는 것이다. 이는 극성을 띠는 환경을 제공하여 광변색성 염료를 포함하는 조성물에 있어서 착색된 상태의 분자가 안정화되도록 하여 광학밀도를 높이는 작용을 한다.
- <20> 특히, 상기 폴리올은 (i) 브뢴스테드 염을 포함하는 디올, (ii) 폴리 우레탄의 연결 부분을 생성 하는 디올 및 (iii) 폴리우레탄의 경질 부분을 생성하는 폴리올의 배합물인 것이 바람직하다.
- <21> 상기 (i) 브뢴스테드 염을 포함하는 디올은 삼차 아미노 디올과 브뢴스테드 산의 반응 생성물인 것이 바람직하다. 이 경우 폴리우레탄의 유연한 구조는 착색과 탈색이라는 두 가지 상태간의 빠른 변환에 필요한 공간을 확보해주어 착색 및 탈색 속도를 높여준다.
- <22> 상기 삼차 아미노 디올은 선형이고 분자량이 약 500-1000 g/mole인 것이 바람직하다. 삼차 아미노 디올은 통상의 방법으로 생산할 수 있으며, 삼차 아민이 들어있는 말단이 수산기로 치환된 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리아크릴 또는 폴리카보네이트를 포함한다.
- <23> 상기 삼차 아민과 반응할 브뢴스테드 산의 예로서는 메틸포스폰산, 에틸포스폰산, 프로필포스폰산, 부틸포스폰산, t-부틸포스폰산, 메틸렌-디포스폰산, 2-클로로에틸포스폰산, 페닐포스폰산, 포스포노아세트산, 포스포노프로피온산, 메탄술폰산, 에탄술폰산, 프로판술폰산, 술포아세트산, 술포숙신산, 벤젠술폰산, 에틸벤젠술폰산, 4-하이드록시벤젠술폰산 등이 바람직하다.
- <24> 폴리머에 포함된 이온성기는 폴리우레탄 1 x 10⁶ g에 대하여 10-20 그램당량으로 존재하는 것이 바람직하다. 상기 이온성기는 소수에 불과하지만, 광 변색성에 큰 영향을 미친다. 특

히; 극성을 띠는 연결부분은 폴리우레탄의 유동성을 높여주고 착색상태의 극성인 분자와 보다 효율적으로 작용하므로 착색상태의 광변색 화합물을 더욱 안정화시키는 작용을 한다.

<25> 상기 (ii) 폴리우레탄의 연결 부분을 제공하는 폴리올의 예로는 폴리에스테르 디올, 폴리에테르 디올, 폴리아크릴 디올 및 폴리카보네이트 디올 등이 바람직하다. 디올의 분자량이 300 g/mole 미만의 경우에는 내충격성과 광학 밀도가 저하되며, 6000 g/mole 을 초과하는 경우에는 코팅성이 떨어진다는 문제가 있으므로 300 내지 6000 g/mole, 특히 500 ~ 2000 g/mole 의 디올을 사용하는 것이 바람직하다. 그리고, 폴리올의 함량은 폴리우레탄의 10 ~ 70 중량부가 바람직하고, 보다 바람직한 것은 20 ~ 60 중량부이다.

<26> 상기 (iii) 폴리우레탄의 경질 부분을 제공하는 폴리올은 하기와 같은 50 내지 500 g/mole 이하의 저분자량의 폴리올일 수 있다. 폴리 우레탄의 경질부분을 제공하는 폴리올의 비 제한적인 예로는 1,4-부탄디올, 1,2-부탄다올, 1,5-펜탄디올, 2,4-펜탄디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,6-헥산디올, 2,5-헥산디올, 2,4-헵탄디올, 펜타에리트리톨 및 트리메틸올프로판 등이 있다. 경질부분을 제공하는 폴리올의 함량은 폴리우레탄 100 중량부에 대하여 1 ~ 50 중량부인 것이 바람직하고, 5 ~ 30 중량부인 것이 더욱 바람직하다.

<27> 본 발명에서 이온성기를 가지는 폴리우레탄의 제조에 사용될 수 있는 촉매로는 루이스 염기, 루이스 산 및 문헌에 기재된 삽입 촉매로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 사용할 수 있으며, 예를 들어 틴 옥틸레이트, 디부틸틴 디아세테이트, 디부틸틴 디라우레이트, 디부틸틴 메르캅타이드, 디부틸틴 디말레이트, 디메틸틴 하이트록사이드 및 트리에틸아민 등이 바람직하다.

<28> 상기 이온성기를 가지는 폴리우레탄 중 이소시아네이트와 폴리올의 함량은, 관능기인 NCO기와 OH기의 몰비 (NCO/OH)가 0.5 ~ 3.0의 범위내로 되도록 하는 것이 바람직하며, 특히

0.75 ~ 2.0인 것이 더욱 바람직하다. 관능기 몰 비가 0.5 미만이면 프라이머 조성물로 된 도막이 충분히 경화하지 않는 문제가 있고, 관능기 몰 비가 3.0을 초과하면 미반응의 이소시아네이트가 존재하여 상층의 하드코팅 성분과 반응하여 하드코팅층의 성능 또는 외관에 결함을 유발시키는 원인이 된다.

<29> 상기 이소시아네이트 및 폴리올을 포함하는 폴리우레탄 반응 혼합물 또는 폴리우레탄의 함량은 전체 프라이머 조성물의 5 ~ 90 중량부인 것이 바람직하다, 5 중량부 미만인 경우에는 내충격성과 광학 밀도가 저하되고, 90 중량부를 초과하는 경우에는 착색 및 탈색 속도가 느려지고 부착성이 떨어지기 때문이다.

<30> 본 발명 조성물의 두번째 성분인 폴리에폭시 수지는 선형이며 분자량이 약 500-2000 g/mole인 것이 바람직하다. 상기 폴리에폭시 수지 중 에폭시기는 폴리우레탄 반응 혼합물 또는 폴리우레탄 중의 수산기와 반응함으로써 에폭시기의 고리가 열림과 동시에 새로운 OH기가 생성되고, 이 OH기가 이소시아네이트 중 NCO기와 반응하여 우레탄과 결합함으로써, 폴리우레탄의 일부가 될 수 있다. 또한, 미반응 에폭시기는 상층에 위치하는 하드 코팅 중의 OH기와 반응하여 밀착성을 향상시킨다.

<31> 상기 폴리에폭시 성분을 사용하면 상층에 위치하는 하드 코팅과의 밀착성이 향상될 뿐 아니라, 형성된 프라이머층 내에 추가적인 자유 공간이 생김으로써 광변색성 염료의 화학구조 변화가 용이하게 되어 착/탈색 속도가 빨라지고 광학 밀도가 올라간다.

<32> 상기 폴리에폭시 수지가 상기 프라이머 조성물의 5 중량부 미만인 경우에는 부착성이 떨어지고, 50 중량부를 초과할 경우에는 코팅성이 저하되기 때문에, 전체 프라이머 조성물의 5 ~ 50 중량부가 바람직하다.

- <33> 본 발명에서 사용되는 폴리에폭시 수지의 예로는 엘지화학(주)의 비스페놀 A 에폭시 럭키 에폭시 레진(Lucky Epoxy Resin)이나 도레 티오콜(주)의 포리슬피도 변성 에폭시 수지 플렙(Flep)이 있다.
- <34> 본 발명의 조성물에 광변색성을 부여하는 광변색성 성분은 광변색성 염료라면 특별한 제한 없이 사용 가능하며, 예컨대 벤조피란, 나프토피란, 페난트로피란, 인데노나프토피란, 펠지미드, 스피로 옥사진 및 스피로 피란계 화합물이 바람직하다. 또한, 본 발명에서는 한 가지의 피복 조성물을 가지고 다양한 광변색성 염료를 사용함으로써, 가지각색의 색상을 낼 수 있는 장점이 있다. 본 발명에서 사용 가능한 광변색성 염료의 예로는 스피로 옥사진이나 스피로 피란계 광변색성 유기 염료가 있다.
- <35> 상기 광변색성 염료의 함량은 전체 프라이머 조성물의 1 중량부 미만인 경우에는 광학 밀도가 낮고, 전체 프라이머 조성물의 40 중량부를 초과할 경우에는 코팅성에 문제가 있기 때문에, 전체 프라이머 조성물의 1~40 중량부가 바람직하다.
- <36> 본 발명에 사용하기 적합한 유기 용매로는 알코올류, 케톤류, 에스테르류 및 에테르류 등이 있다. 특히, 메틸에틸케톤, 아세틸아세톤, 에틸셀로솔브아세테이트, 디아세톤 알코올, 에틸아세테이트 등이 바람직하다.
- <37> 본 발명의 투명 기재 코팅용 프라이머 조성물은 투명 기재, 특히 플라스틱 렌즈 등에 피복되어 사용되는데, 렌즈가 자외선에 노출되었을 때 높은 광학 밀도와 내피로성을 나타내는 것이 바람직하다. 이를 위해서는 적당한 매트릭스를 선정하는 것이 중요하고 각종 자외선 안정화제 등의 첨가제, 예컨대 일본 시바가이(주)의 티누빈(Tinuvin) 자외선 안정화제 등을 첨가할 수 있다.

- <38> 본 발명의 피복 조성물은 플라스틱 렌즈에 디핑 법, 스펀 코트 법 등과 같은 방법으로 피복시키고, 50 ~ 150 ℃에서 0.5 ~ 4 시간 경화시키는 것이 바람직하다. 경화되는 동안 과열로 인해 플라스틱 기질이 열화되고 변형되는 현상을 방지하기 위하여, 90 ~ 120 ℃에서 0.5 ~ 4 시간 동안 경화시키는 것이 보다 바람직하다.
- <39> 본 발명에 있어서, 건조된 피복물의 두께는 0.1 ~ 40 μm 가 가능하며, 바람직하게는 1 ~ 10 μm 이고, 더욱 바람직하게는 2 ~ 5 μm 이다. 두께가 2 μm 보다 얇으면 광학 밀도가 낮고, 또 5 μm 보다 두꺼우면 하드 코팅을 실시한 후 경도가 저하 될 수 있다.
- <40> 광변색성 프라이머 층이 코팅된 플라스틱 렌즈는 연질의 표면을 가지고 있으므로, 하드 코팅 층을 프라이머 층 위에 도포하는 것이 바람직하다.
- <41> 하드 코팅 층의 형성에 이용되는 하드 코팅제는 실리콘계 수지가 바람직하고, 특히 바람직한 것으로는 (가) Ti, Zr, Si, Al, Sn, Sb, Ta, Ce, La, Fe, Zn, W 및 In로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 입경 1 ~ 100 nm의 미립자로 이루어지는 무기산화물 졸, (나) 관능기를 갖지 않는 실란 화합물 및 (다) 에폭시 함유 규소화합물 또는 이의 가수 분해물을 주성분으로 하는 조성물이 있다.
- <42> 상기 (가) 무기산화물 졸은 하드 코팅 막의 경도, 내열성 및 내후성을 높이며 하드 코팅 막의 굴절율을 상기 렌즈의 굴절율에 가깝게 하여 간섭 현상을 방지하는 작용을 한다. 상기 (나) 관능기를 갖지 않은 실란 화합물을 함유한 보호제피막으로는 시판중인 하드 코팅 조성물 중 엘지화학 (주)의 ST11MS를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 (다) 에폭시 함유 규소화합물의 예로서는, γ-글리시독시 프로필 트리 메톡시 실란, γ-글리시독시 프로필 메틸 디에톡시 실란, γ-글리시독시 프로필 트리 에톡시 실란 등이 있다.

- <43> 하드 코팅용 조성물을 프라이머 도막 상에 코팅시키는 방법으로는, 디핑 법, 플로우 법, 스펀코트 법, 스프레이 법 등이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- <44> 하드 코팅용 조성물을 플라스틱 렌즈 표면의 프라이머 층 위에 도포한 후 80 ~ 120 °C에서 1 ~ 24 시간 가열하고, 경화 처리를 함으로써 하드 코팅층을 형성시킬 수 있다. 이 하드 코팅층의 두께는 0.5 ~ 5 μm 가 바람직하고, 1 ~ 4 μm 인 것이 더욱 바람직하다.
- <45> 실시예
- <46> 이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명의 범위가 하기 실시예만으로 한정되는 것은 아니다.
- <47> 실시예 1
- <48> 투명 기재 코팅용 프라이머 조성물의 제조
- <49> 자켓 반응기 (jacket reactor)에 메틸에틸케톤 296 g, 에틸셀로솔브아세테이트 351 g, 아세틸아세톤 164 g을 넣고, 노베온(Noveon) (주)의 폴리우레탄 Estane 5778(이온성기를 포함한 폴리우레탄) 72 g 을 첨가한 후 약 1시간 교반하고 여기에 엘지화학 (주)의 폴리에폭시 레진 LER-840 26.7 g을 넣고 균일해질 때까지 교반하였다. 그 후 광변색성 염료(자외선에 노출 되었을 때 청색을 나타내는 나프토옥사진) 12 g과 자외선 안정화제로서 시바가이기사의 티누빈 (Tinuvin)144 1.4 g을 첨가하였다. 다음에 TEGO사의 TEGO-453을 1.0 g 첨가하였다.
- <50> 제조된 프라이머 조성물을 이용한 렌즈 코팅
- <51> 안경용 중굴절 렌즈(한독사 제조 BS, 굴절률 1.553)를 60 °C의 NaOH에서 4분간 에칭한 후 상기 제조된 피복 조성물에 침적시켜 코팅시킨 후 110 °C에서 60분간 건조시켰다.

- <52> 그 위에 엘지화학 (주)의 ST11MS 실리콘계 하드 코팅 보호막을 딥코팅시킨 후 120 °C에서 2시간 경화시켰다.
- <53> 실시예 2
- <54> 상온에서 자켓 반응기에 메틸에틸케톤 308 g, 에틸셀로솔브아세테이트 366 g, 아세틸아세톤 171 g, 노베온(주)의 폴리우레탄 Estane 5778 54.6 g을 첨가한 후 약 1시간 교반하고 여기에 엘지화학 (주)의 폴리에폭시 레진 LER-840 48.4 g을 넣고 약 30분 교반한 다음 광변색성 염료 (자외선에 노출 되었을 때 청색을 나타내는 나프토옥사진) 12 g과 자외선 안정화제로서 시바가이거사의 티누빈 144 1.4 g을 첨가하고 약 30분 교반 후에 레벨링제로 TEGO사의 TEGO-453을 1.0 g 첨가하였다.
- <55> 다음, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로, 상기 프라이머 조성물을 안경용 중굴절 렌즈에 피복하고 하드 코팅하여 보호막을 형성시켰다.
- <56> 비교예 1
- <57> 상온에서 자켓 반응기에 메틸에틸케톤 331 g, 에틸셀로솔브아세테이트 393 g, 아세틸아세톤 183 g, 노베온(주)의 폴리우레탄 에스테인 5778 80.5 g을 첨가한 후 약 1시간 교반하고 여기에 광변색성 염료 (자외선에 노출 되었을 때 청색을 나타내는 나프토옥사진) 9.2 g과 자외선 안정화제 1.1 g 을 첨가하고 약 30분 교반 후에 레벨링제로서 3M 제조의 FC-430을 1.1 g 첨가하였다.
- <58> 비교예 2
- <59> 상온에서 자켓 반응기에 메틸에틸케톤 327 g, 에틸셀로솔브아세 테이트 389 g, 아세틸아세톤 181 g, 엘지화학 (주)의 폴리에폭시 레진 LER-840 110 g을 첨가한 후 약 1시간 교반하고 여

기에 광변색성 염료 (자외선에 노출 되었을 때 청색을 나타내는 나프토옥사진) 12.4 g과 자외선 안정화제 1.4 g 을 첨가하고 약 30분 교반 후에 레벨링제로 TEGO사의 TEGO-453을 1.0 g 첨가하였다.

<60> 다음, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로, 상기 프라이머 조성물을 안경용 중굴절 렌즈에 피복하고, 하드 코팅하여 보호막을 형성시켰다.

<61> 비교예 3

<62> 실시예 1에서, 노베온 (주)의 폴리우레탄 에스테인 5778을 동성화학 (주)의 폴리우레탄 D-ACE-606NY 로 대체한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로, 코팅액 및 광변색성 렌즈를 제조하였다.

<63> 상기 실시예 1 내지 2, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조한 각 렌즈를 하기와 같은 실험을 수행하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<64> [측정 방법]

<65> (1) 광학 밀도

<66> 경화된 렌즈는 365 nm 의 자외선에 (1.35 mW/cm²) 2분간 조사된 후 곧바로 UV-vis 검출기에 놓여 각각 탈색과 착색 상태에서의 출력광을 측정하였다. 탈색 상태의 광학 밀도를 기준으로 착색 상태의 광학 밀도(ΔOD)를 구하는 공식은 다음과 같다.

<67>

$$\Delta OD = \log\left(\frac{T\%_{bleached}}{T\%_{activated}}\right)$$

<68> (2) 내찰상성 : # 0000 스틸울에 의한 찰상 시험

<69> 직경 25 mm의 원통의 선단에 스틸울을 수평으로 장착한 후 샘플면에 접촉하여 100 g의 하중으로 5 회전시킨 후 육안 관찰하는 방법이다. (○ : 표면 손상이 없음, △ : 표면 손상이 약간 있음 × : 표면 손상이 많음)

<70> (3) 부착성

<71> 가교 경화 피막에 크로스 컷 셀로테이프(cross cut cellotape) 박리시험을 실시한다.

즉, 피막에 1 mm 간격으로 기질에 달하는 가로 세로 각각 11 개의 눈금을 새겨 1 mm²의 눈을 100 개 만들어서 그 위에 셀로테이프를 붙이고 급격히 떼낸다. 이 조작을 1 개소에서 3 회 반복한다.

<72> ○ : 3 회 반복하여도 가교 경화 피막의 박리가 없는 경우

<73> △ : 3 회 반복하여서 박리 눈 수가 1-50 인 경우

<74> × : 3 회 반복하여서 박리 눈 수가 51-100 인 경우

<75> (4) 내충격성

<76> 무게 16.32 g, 24.82 g의 강구를 131 cm, 154 cm의 높이에 세트하고, 하향으로 낙하시켜 렌즈의 볼록면에 충돌시키고, 충격 에너지를 단계적으로 증가시켜 파괴실험을 실시하였다. 렌즈가 파괴되거나 또는 크랙이 발생한 경우 이전 단계의 충돌 에너지량을 내충격성 충돌 에너지(J)로 표시하였다. 또한 FDA 규격으로는 0.2 J 이상이 요구되고 있다.

<77> (5) 막 두께

<78> FE-SEM으로 코팅된 렌즈의 단면을 관찰하여 막 두께를 구하였다.

<79>

【표 1】

구분	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
$\Delta OD_{\max}^{1)}$	0.91	0.78	0.38	0.12	0.24
$\lambda_{\max}^{2)}$	619 nm	620 nm	619 nm	608 nm	603 nm
$t_{1/2}^{3)}$	42 sec	32 sec	45 sec	24 sec	18 sec
내찰상성	○	○	○	X	○
부착성	○	○	X	X	○
내충격성	≥ 0.37 J	≥ 0.37 J	0.37 J	≤ 0.21 J	0.37 J
프라이머 막두께	4.0 μm	3.6 μm	3.8 μm	2.7 μm	
하드 막두께	3.7 μm	3.5 μm	2.8 μm	3.5 μm	

1) ΔOD_{\max} : 착색상태와 탈색상태의 투과도를 사용하여, 상기의 식에 따라 광학 밀도의 변화를 계산한 값

2) λ_{\max} : 자외선 노출 후 가시광 영역에서 투과도가 가장 낮은 파장의 값

3) $t_{1/2}$: 탈색 속도의 하프-타임 (half-time). 자외선에 노출시킨 후, 자외선을 차단하고 광학밀도의 값이 1/2 상태로 되돌아가기까지 필요한 시간

<80> 상기 표 1에 나타난 바와 같이, $t_{1/2}$ 은 실시예 1 및 실시예 2에서 모두 90초 이하로써 프라이머 코팅용으로 적절하다. 그리고, 실시예 1 및 실시예 2에서 광학 밀도는 비교예들에 비하여 월등히 높았다.

【발명의 효과】

<81> 광변색성 염료를 사용하여 플라스틱 기질에 광변색성 프라이머 코팅을 하였을 경우 광학 밀도가 낮고 탈색속도가 느린 문제가 있으나, 본 발명의 프라이머 조성물은 극성을 띠는 폴리우레탄, 폴리에폭시 수지 및 광변색성 염료를 포함하므로써 상기 종래 문제점을 해결하여, 이를 플라스틱 렌즈에 코팅할 경우 광변색성과 내충격성을 동시에 부여할 수 있는 효과를 얻을 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

투명 기재 코팅용 프라이머 조성물 100 중량부를 기준으로 하여

이온성기를 포함하는 폴리우레탄 5 ~ 90 중량부;

b) 폴리에폭시 수지 5 ~ 50 중량부; 및

광변색성 염료 1 ~ 40 중량부

를 포함하는 투명기재 코팅용 프라이머 조성물.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 유기용매, 자외선 안정화제 및 계면활성제로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 더 포함하는 것인 투명 기재 코팅용 프라이머 조성물.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 a) 폴리우레탄은 이소시아네이트와 폴리올의 반응생성물로서, 상기 이소시아네이트는 지방족 이소시아네이트, 지환족 이소시아네이트, 방향족 이소시아네이트, 헤테로환족 이소시아네이트, 차단된 지방족 이소시아네이트, 차단된 지환족 이소시아네이트로 이루어진 군에서 선택되는 것인 투명 기재 코팅용 프라이머 조성물.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 a) 폴리우레탄은 이소시아네이트와 폴리올의 반응생성물로서, 상기 폴리올은 (i) 브윈스테드 염을 포함하는 디올, (ii) 폴리 우레탄의 연결 부분을 생성 하는 디올 및 (iii) 폴리우레탄의 경질 부분을 생성하는 폴리올을 포함하는 것인 투명 기재 코팅용 프라이머 조성물.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 a) 폴리우레탄은 이소시아네이트 및 폴리올을 포함하는 폴리우레탄 반응 혼합물인 것인 투명 기재 코팅용 프라이머 조성물.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 a) 폴리우레탄은 이소시아네이트와 폴리올의 반응생성물로서, 상기 이소시아네이트의 관능기(NCO)와 폴리올 관능기(OH)의 몰 비율(NCO/OH)이 0.5~3.0 인 투명 기재 코팅용 프라이머 조성물.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 폴리에폭시 수지는 선형이고 분자량이 500 ~ 2000 g/mole인 것인 투명 기재 코팅용 프라이머 조성물.

【청구항 8】

제1항에 있어서, 상기 광변색성 염료는 벤조피란, 나프토피란, 페난트로피란, 인데노나프토피란, 펠지미드, 스피로 옥사진 및 스피로 피란계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 투명기재 코팅용 프라이머 조성물.

【청구항 9】

제4항에 있어서, 상기 (i) 브뢴스테드 염을 포함하는 디올은 삼차 아미노 디올과 브뢴스테드 산의 반응 생성물인 것인 투명 기재 코팅용 프라이머 조성물.

【청구항 10】

제4항에 있어서, 상기 (ii) 폴리우레탄의 연결 부분을 생성하는 디올은 폴리에스테르 디올, 폴리에테르 디올, 폴리아크릴 디올 및 폴리카보네이트 디올로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이고, 분자량이 300 ~ 6000 g/mole 인 것인 투명 기재 코팅용 프라이머 조성물.

【청구항 11】

제4항에 있어서, 상기 (iii) 폴리우레탄의 경질 부분을 생성하는 폴리올은 분자량이 50~500 g/mole 이하인 폴리올인 것인 투명 기재 코팅용 프라이머 조성물.

【청구항 12】

제9항에 있어서, 상기 삼차 아미노 디올은 삼차 아민이 포함된 가지 말단이 수산기로 치환된 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리아크릴 및 폴리카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 것으로서, 분자량이 500 ~ 1000g/mol인 것인 투명 기재 코팅용 프라이머 조성물.

【청구항 13】

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 프라이머 조성물이 코팅된 광변색성 투명 기재.

【청구항 14】

제13항에 있어서, 상기 프라이머 조성물의 코팅층 위에 하드 코팅층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 광변색성 투명 기재.

【청구항 15】

제13항에 있어서, 상기 광변색성 투명 기재는 ΔOD_{\max} 가 0.4 이상이고, 탈색 속도($t_{1/2}$)가 90초 이하인 것인 광변색성 투명 기재.

【청구항 16】

제13항에 있어서, 상기 프라이머 층의 두께가 0.1 내지 40 미크론인 것인 광변색성 투명 기재.

【청구항 17】

제14항에 있어서, 상기 하드 코팅층은 Ti, Zr, Si, Al, Sn, Sb, Ta, Ce, La, Fe, Zn, W 및 In으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 무기 산화물 졸 ; 관능기를 갖지 않는 실란 화합물; 및 에폭시 함유 규소 화합물 또는 이의 가수분해물로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것임을 특징으로 하는 광변색성 투명 기재.